

11^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



INFLUÊNCIA DE POLÍMEROS CONVENCIONAIS E CONDUTOR EM MEMBRANAS CÁTION-SELETIVAS: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Franciéli Müller^{1*}, Carlos A. Ferreira¹, Elaine Armelin^{2,3}, Carlos Alemán^{2,3}, Juliana Schramm¹

¹Universidade Federal do Rio Grande do Sul / Escola de Engenharia / Lapol- Caixa Postal 15010 – CEP 91501-970 – Porto Alegre, RS – Brasil – franciellim@yahoo.com.br

²Universitat Politècnica de Catalunya, Departament d'Enginyeria Química, ETSEIB, ,
Av. Diagonal 647, 08028, Barcelona, Espanha

³Centre for Research in Nano-Engineering, Universitat Politècnica de Catalunya,
Campus Sud, Edifici C', C/Pasqual i Vila s/n, Barcelona E-08028, Espanha

Resumo: Tecnologia de membranas vem recebendo muita atenção nos últimos anos, tanto da indústria quanto de centros de pesquisas, devido à necessidade de versatilidade e desenvolvimento de processos econômicos de separação. Neste trabalho, membranas cátion-seletivas usando poliestireno cristal (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS), copolímero em bloco (SEBS) e polímero condutor (PAni CSA) foram sintetizadas para avaliar a influência dos diferentes polímeros nas propriedades morfológicas, físicas e mecânicas das membranas. A caracterização foi realizada através de espectroscopia FTIR, microscopia de força atômica (AFM), curvas de tensão-deformação, absorção de água (Swelling) e capacidade de troca iônica (CTI).

Palavras-chave: Membrana Polimérica, Poliestireno, HIPS, SEBS, Polianilina.

Influence of conventional and conducting polymers in cation-selective membranes: Synthesis and characterization

Abstract: In the past few year membrane technologies have gained much attention in the industry and in research centers because of an increasing necessity of versatile and economical separation processes. In this study, cation-selective membranes using crystal polystyrene (PS), high impact polystyrene (HIPS), block copolymer (SEBS) and conducting polymer (PAni CSA) were prepared to analyze the influence of different polymers in the morphological physical and mechanical properties. The characterization of the membranes was performed using spectroscopy FTIR, Atomic Force Microscope (AFM), stress-strain curves, water absorption (Swelling) and ion-exchange capacity (IEC).

Keywords: Polymeric Membrane, Polystyrene, HIPS, SEBS, Polyaniline.

Introdução

Durante os últimos 50 anos, as membranas íon-seletivas vem evoluindo de escala laboratorial para produtos industriais com impacto técnico e comercial significativo. Atualmente as membranas de troca iônica estão recebendo considerável atenção e são aplicadas com êxito para dessalinização da água do mar, água salobra e para o tratamento de efluentes industriais. A evolução de uma membrana íon-seletiva, não só torna o processo mais limpo e energeticamente mais eficiente, mas também recupera efluentes úteis que até então eram tratados como resíduos e, portanto, tornam o desenvolvimento de uma sociedade sustentável [1,2].

Polímeros condutores tornaram-se uma nova classe de polímeros usados para produção de membranas. Estes possuem algumas diferenças relacionadas aos polímeros convencionais, tais como condução elétrica quando estão no estado dopado. Todavia estes polímeros não apresentam

boas propriedades mecânicas, sendo necessário o uso de polímero convencional para a formação das membranas [3].

A síntese da membrana cátion-seletiva proposta para este trabalho tem como componentes principais o poliestireno cristal (PS), poliestireno de alto impacto (HIPS) e o copolímero em bloco (SEBS), sulfonados. A sulfonação é realizada pela reação de anidrido acético e ácido sulfúrico com uma mistura de poliestireno ou HIPS e o copolímero em bloco (SEBS). O anidrido acético e o ácido sulfúrico reagem para produzir ácido acetilsulfúrico que, por sua vez, reage com os grupos arila para produzir a membrana sulfonada [4]. Polianilina dopada com ácido canforsulfônico (PAni CSA) foi adicionada à reação para avaliar a influência do polímero condutor nas propriedades das membranas.

Experimental

Materiais

Poliestireno cristal (Innova S.A), poliestireno de alto impacto - HIPS (Innova S.A.), copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno – SEBS Kraton G 1652 (Shell Chemical Co., Ltd), dicloroetano (Vetec), anidrido acético (Synth), ácido sulfúrico (Nuclear), dimetilformamida (Vetec) e metanol (Quimex). Anilina (nuclear), $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Synth), HCl (nuclear) e NH_4OH (Synth) foram usados na síntese da polianilina esmeraldina base, conforme método descrito na literatura [5,6]. O polímero resultante foi dopado com CSA (Aldrich) considerando a concentração de 1.5 M e agitação da solução durante 24 h.

Síntese das Membranas

Membrana de PS/SEBS razão 8/2 (PS: 80wt%, SEBS: 20wt%) foi sintetizada em um balão de três bocas, com agitação mecânica e temperatura controlada. Poliestireno (PS) e copolímero em bloco de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) foram previamente dissolvidos em dicloroetano. A sulfonação dos polímeros ocorreu pela adição de anidrido acético e ácido sulfúrico à solução de PS e SEBS. A reação foi continuada por um período de 5 horas. Polianilina (5 wt%) foi adicionada a reação e a agitação permaneceu por mais 30 minutos para sua dissolução. Uma mistura de metanol com dimetilformamida foi adicionada a reação e posteriormente reduzida em um rotavapor. A solução foi espalhada sobre placas de vidro e secas em estufa a 110°C para formação da membrana.

A síntese da membrana HIPS/SEBS foi realizada de acordo com o procedimento descrito acima, com razão 8/2 (HIPS: 80wt%, SEBS: 20wt%) e 5 wt% de polianilina.

Na Tabela 1 são listadas as abreviações utilizadas para denotar as membranas sintetizadas. O copolímero SEBS e polianilina (PAni CSA) foram utilizados em todas as membranas.

Tabela 1 Características das membranas sintetizadas

<i>Membrana</i>	<i>Polímero Convencional</i>
<i>PS/SEBS (PAni CSA)</i>	Poliestireno Cristal
<i>HIPS/SEBS (PAni CSA)</i>	Poliestireno de Alto Impacto

Na Fig. 1 são apresentadas as imagens digitais das membranas sintetizadas.

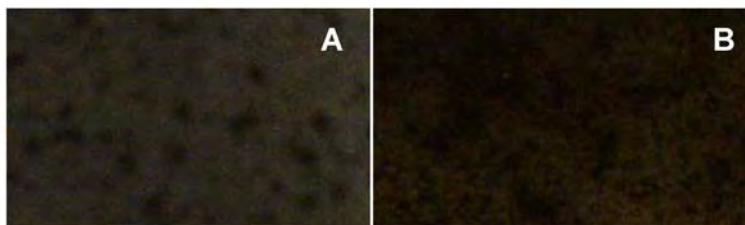


Figura 1 Imagens digitais das membranas (A) PS/SEBS (PAni CSA) e (B) HIPS/SEBS (PAni CSA)

Caracterização das Membranas

Espectroscopia FTIR

A caracterização estrutural das membranas foi realizada a partir de um espectrofotômetro FTIR Thermo Scientific Nicolet 6700. As imagens foram obtidas com resolução de 4 cm^{-1} em uma faixa espectral de $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ no modo transmitância.

Microscopia de Força Atômica (AFM)

Imagens de AFM foram obtidas com Molecular Imaging PicoSPM usando um equipamento NanoScope IV controlado sob temperatura ambiente.

Propriedades Mecânicas

Os ensaios de propriedades mecânicas foram realizados através de uma Máquina Universal (Zwick GmbH & Co., Ulm, Germany, modelo Z2.5/TN1S) com software integrado (testXpert, Zwick). Os corpos de prova utilizados para determinação das curvas de tensão x deformação consistiram de amostras retangulares com dimensões de 30 mm de comprimento e 4 mm largura.

Absorção de Água (Swelling) e Capacidade de Troca Iônica (IEC)

Para determinação da absorção de água, as membranas foram equilibradas em água deionizada à temperatura ambiente, por um período de 24 horas; após a retirada do excesso de água usando papel absorvente, as membranas foram pesadas e mantidas na estufa a 80°C por um período de 12 horas, e então pesadas novamente. A quantidade de água absorvida pela membrana foi determinada pela diferença de massa entre a membrana úmida e a membrana seca. A média de absorção de água é expressa em porcentagem.

Para testes de capacidade de troca iônica As membranas foram inicialmente equilibradas em 100 mL de HCl 1M por 72 horas; após foram retiradas da solução e lavadas com água destilada,

para remover o excesso de ácido. Então as membranas foram imersas em NaCl 1M, com o objetivo de trocar os íons hidrogênio pelos íons sódio. Esta solução de NaCl foi renovada três vezes, sendo as alíquotas acumuladas para após determinar-se a quantidade de H^+ na solução por titulação com NaOH 0,005 N. A capacidade de troca iônica foi expressa em miliequivalentes de H^+ por grama de massa seca.

Resultados e Discussão

Espectroscopia FTIR

A Fig. 2 apresenta as imagens de FTIR das membranas sintetizadas e também dos padrões correspondentes.

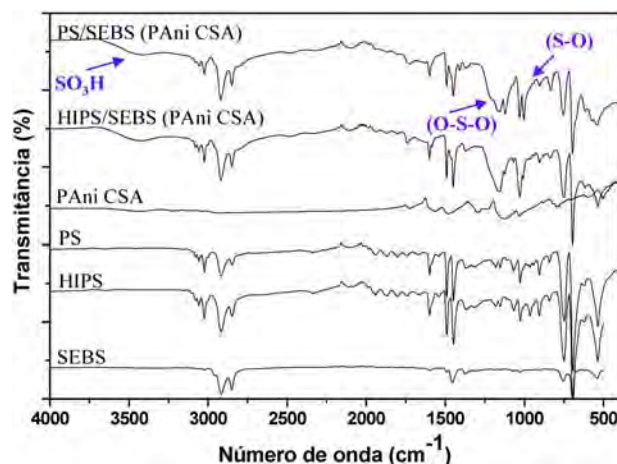


Figura 2 Espectros de FTIR das membranas e amostras padrão

No espectro das membranas PS/SEBS (PAni CSA) e HIPS/SEBS (PAni CSA) podem ser observadas bandas características do grupo sulfona (O-S-O), produzido pela sulfonação. As transmitâncias em 1050 e 1100 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações dos anéis fenila substituídos com grupos sulfonados (S-O). A banda observada em torno de 3400 cm^{-1} nas membranas indica a presença de um número significativo de grupos -OH, devido à formação de pontes de hidrogênio entre os grupos SO_3H com moléculas de água.

Nos espectros das membranas também se observam os picos característicos dos respectivos padrões de PS, HIPS, SEBS e PAni CSA, comprovando a sua incorporação na matriz polimérica.

Microscopia de Força Atômica (AFM)

Ensaio de AFM (Fig. 3) foram realizados para avaliar a taxa de rugosidade presente na superfície morfológica das membranas. Como pode ser observado nas escalas das imagens, a rugosidade apresentada pela membrana PS/SEBS (PAni CSA) (14.7 nm) é relativamente menor do que a rugosidade apresentada pela membrana HIPS/SEBS (PAni CSA) (19.6 nm). Algumas ranhuras podem ser observadas na superfície da membrana HIPS/SEBS (PAni CSA) causadas pelo

contato da amostra com a superfície de preparo. Já na superfície da membrana PS/SEBS (PAni CSA) aponta-se aglomerados resultados do processo de incorporação da PAni.

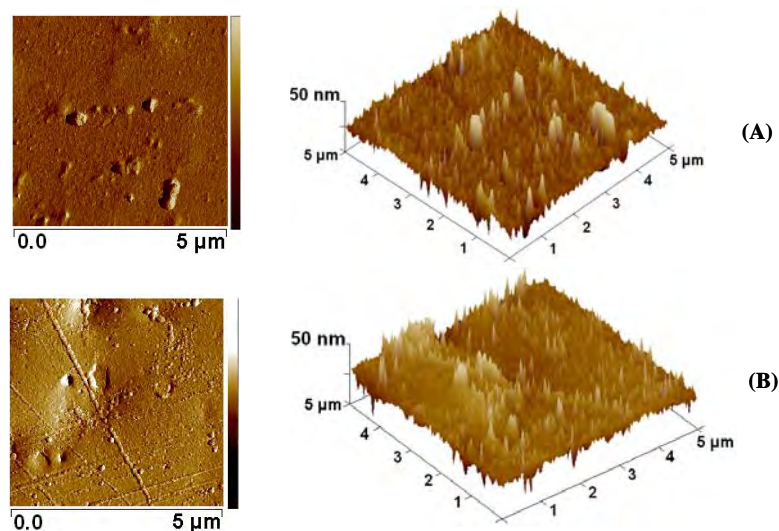


Figura 3 Imagem de AFM das membranas (A) PS/SEBS (PAni CSA) e (B) HIPS/SEBS (PAni CSA)

Propriedades Mecânicas

As curvas de tensão x deformação obtidas para cada uma das membranas são apresentadas na Fig. 4.

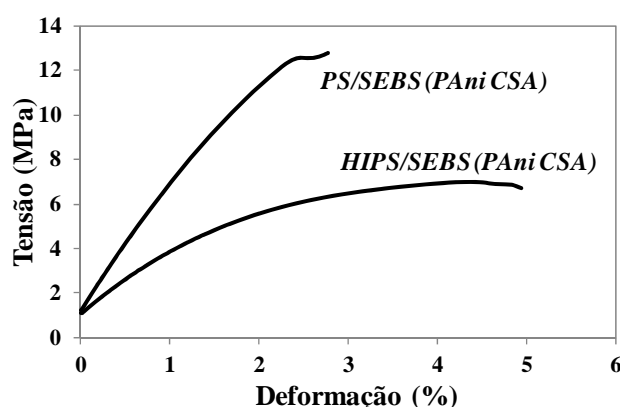


Figura 4 Curvas de Tensão x Deformação das membranas sintetizadas

A membrana PS/SEBS apresenta um maior Módulo de Young, representando ser mais rígida do que a membrana HIPS/SEBS (PAni CSA). A adição de borracha grafitizada do poliestireno no HIPS aumenta a resistência ao impacto e diminui a resistência ao escoamento da matriz do poliestireno. A presença de partículas de borracha no HIPS prolonga o estágio de deformação, o que pode ser observado na curva apresentada pela membrana HIPS/SEBS (PAni CSA).

Absorção de Água (Swelling) e Capacidade de Troca Iônica (IEC)

A Tabela 2 apresenta a espessura, swelling e capacidade de troca iônica para as membranas sintetizadas. A membrana PS/SEBS (PAni CSA) apresenta percentual de absorção de água e

capacidade de troca iônica maiores do que para a membrana HIPS/SEBS (PAni CSA), identificando o comportamento diferenciado dos polímero convencionais utilizado na síntese (Poliestireno cristal e poliestireno de alto impacto – HIPS), nas propriedades físicas das membranas.

Tabela 2 Espessura, Swelling e Capacidade de Troca Iônica das membranas sintetizadas

<i>Membrana</i>	<i>Espessura (μm)</i>	<i>Swelling (%)</i>	<i>IEC*</i>
<i>PS/SEBS (PAni CSA)</i>	109	14	1.24
<i>HIPS/SEBS (PAni CSA)</i>	150	8	0.51

*IEC é expressa em miliequivalente de H^+ por grama de membrana seca.

Conclusões

Membranas poliméricas foram produzidas com diferentes polímeros convencionais (PS e HIPS), copolímero em bloco (SEBS) e polímero condutor (PAni CSA). Propriedades morfológicas, mecânicas e físicas foram estudadas para avaliar o comportamento das membranas.

A presença de polímero condutor na matriz polimérica apresentou diferentes rugosidades na superfície morfológica das membranas.

De acordo com os resultados apresentados, podemos observar que o polímero convencional utilizado influencia de forma bastante significativa no percentual de absorção de água e capacidade de troca iônica das membranas, assim como em suas propriedades mecânicas.

Agradecimentos

Agradecimentos a CAPES pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. T. Xu *J. Membr. Sci.* 2005, 263, 1–29
2. C. A. Ferreira; J. Casanovas; M. A. S. Rodrigues; F. Müller; E. Armelin; C. Alemán *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 4801–4807.
- 3 F. D. R Amado; E. Gondran; M. A. S. Rodrigues; J. Z. Ferreira; C. A. Ferreira *J. Membr. Sci.* 2004, 234, 139-145.
4. F. P Chlanda, et al. US Patent 4,738,764, 1988.
5. T. L. A. Campos; D. F. Kersting; C. A. Ferreira *Surf Coating Tech.* 1999, 122, 3-5.
- 6 A. G. Macdiarmid; A. Epstein *J. Chem. Soc.* 1989, 88, 317–332.